






**DEVICE AND METHOD FOR CARRYING OUT HETEROGENEOUSLY-CATALYSED REACTIVE DISTILLATIONS IN PARTICULAR FOR THE PRODUCTION OF PSEUDOIONONE****Patent number:** WO03047747**Publication date:** 2003-06-12**Inventor:** KAIBEL GERD (DE); MILLER CHRISTIAN (DE); DOBLER WALTER (DE); DIRNSTEINER THOMAS (DE); SIGL MARCUS (DE); JANSEN HELMUT (DE); KAIBEL BJOERN (DE)**Applicant:** BASF AG (DE); KAIBEL GERD (DE); MILLER CHRISTIAN (DE); DOBLER WALTER (DE); DIRNSTEINER THOMAS (DE); SIGL MARCUS (DE); JANSEN HELMUT (DE); KAIBEL BJOERN (DE)**Classification:**

**- international:** *B01D3/00; B01J8/00; B01J8/02; B01J8/12; B01J19/24; B01J19/32; B01J23/10; C07C45/72; C07C45/74; B01J21/04; B01J35/02; B01D3/00; B01J8/00; B01J8/02; B01J8/08; B01J19/24; B01J19/32; B01J23/10; C07C45/00; B01J21/00; B01J35/00; (IPC1-7): B01J19/32; B01D3/00; B01J8/00; B01J8/02; B01J23/10; C07C45/28*





**- european:** *B01D3/00R; B01J8/00F6; B01J8/02L; B01J8/12; B01J19/24R4; B01J19/32; B01J23/10; C07C45/72; C07C45/74*

**Application number:** WO2002EP13796 20021205**Priority number(s):** DE20011059821 20011206**Also published as:**

 EP1455931 (A1)  
 US2005070733 (A1)  
 US2005016830 (A1)  
 DE10159821 (A1)  
 CN1599641 (A)

more &gt;&gt;

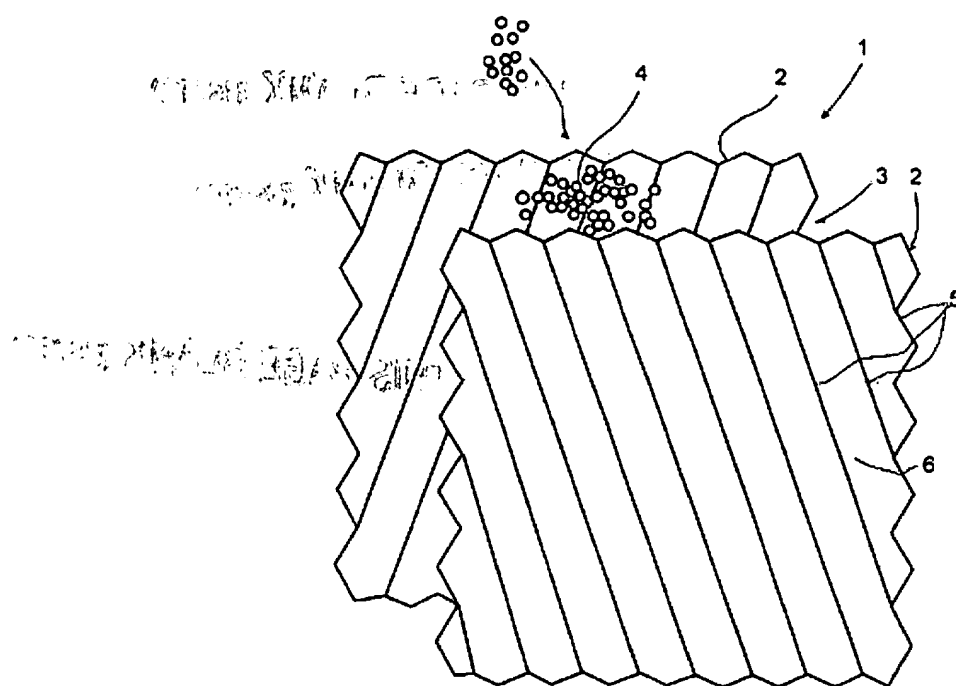
**Cited documents:**

 WO9948604  
 US6299845  
 DE4201456  
 WO9501834

[Report a data error here](#)**Abstract of WO03047747**

The invention relates to a column for carrying out reactive distillations in the presence of a heterogeneous particulate catalyst, with a packing or filling bodies, which form cavities in the column interior. The quotient for the hydraulic diameter for the gas stream through the packing or filling bodies and the equivalent diameter of the catalyst particles lies in the range of 2 to 20, preferably in the range of 5 to 10, whereby the catalyst particles are introduced loose into the cavities, distributed and removed under the influence of gravity.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. Juni 2003 (12.06.2003)

PCT

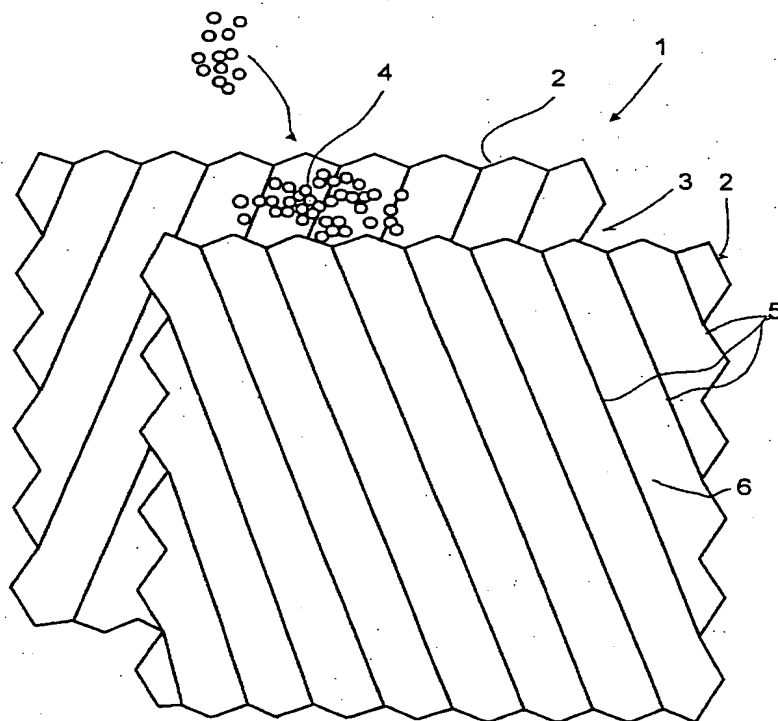
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/047747 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 19/32**, 8/00, 23/10, 8/02, C07C 45/28, B01D 3/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/13796**
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Dezember 2002 (05.12.2002)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:  
101 59 821.1 6. Dezember 2001 (06.12.2001) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KAIBEL, Gerd** [DE/DE]; Robert-Bosch-Str. 4, 68623 Lampertheim (DE). **MILLER, Christian** [DE/DE]; Franz-Fluch-Straße 3, 67152 Ruppertsberg (DE). **DOBLER, Walter** [DE/DE]; Kurpfalzring 38, 68723 Schwetzingen (DE). **DIRN-STEINER, Thomas** [DE/DE]; Kapuzinerstrasse 50, 55116 Mainz (DE). **SIGL, Marcus** [DE/DE]; Untere Clignetstrasse 8, 68167 Mannheim (DE). **JANSEN, Helmut** [DE/DE]; Kemmerlingstrasse 16, 41542 Dormagen (DE). **KAIBEL, Björn** [DE/DE]; Bruchhauserweg 36, 40723 Hilden (DE).
- (74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Bardehle Pagenberg Dost Altenburg Geissler Issenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR CARRYING OUT HETEROGENEOUSLY-CATALYSED REACTIVE DISTILLATIONS IN PARTICULAR FOR THE PRODUCTION OF PSEUDOIONONE

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR DURCHFÜHRUNG VON HETEROGEN KATALYSIERTEN REAKTIVDESTILLATIONEN, INSBESONDERE ZUR HERSTELLUNG VON PSEUDOIONON



(57) Abstract: The invention relates to a column for carrying out reactive distillations in the presence of a heterogeneous particulate catalyst, with a packing or filling bodies, which form cavities in the column interior. The quotient for the hydraulic diameter for the gas stream through the packing or filling bodies and the equivalent diameter of the catalyst particles lies in the range of 2 to 20, preferably in the range of 5 to 10, whereby the catalyst particles are introduced loose into the cavities, distributed and removed under the influence of gravity.

(57) Zusammenfassung: Es wird eine Kolonne zur Durchführung von Reaktivdestillationen in Gegenwart eines heterogenen teilchenförmigen Katalysators, mit einer Packung oder Füllkörpern, die im Kolonneninnenraum Zwischenräume ausbilden, wobei der Quotient aus dem hydraulischen Durchmesser für den Gasstrom durch die Packung oder die Füllkörper und dem äquivalenten Durchmesser der Katalysatorteilchen im Bereich von 2 bis 20, bevorzugt im Bereich von 5 bis 10, liegt, dergestalt, dass die Katalysatorteilchen lose unter Einwirkung der Schwerkraft in die Zwischenräume eingebracht, verteilt und ausgetragen werden.

WO 03/047747 A1



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

**Vorrichtung und Verfahren zur Durchführung von heterogen katalysierter  
Reaktivdestillationen, insbesondere zur Herstellung von Pseudoionon**

---

5

Die Erfindung betrifft eine Kolonne zur Durchführung von Reaktivdestillationen in Gegenwart eines heterogenen teilchenförmigen Katalysators, ein Verfahren zur Reaktivdestillation sowie eine Verwendung.

10

Im Stand der Technik sind verschiedene Realisierungsmöglichkeiten zur Durchführung von heterogen katalysierten Reaktivdestillationen, das heißt von heterogen katalysierten Reaktionen und gleichzeitig destillativen Auftrennungen in derselben Kolonne bekannt: eine Möglichkeit besteht darin, Packungen in aus der Destillationstechnik bekannter  
15 Bauform mit der aktiven Katalysatormasse zu beschichten, wie zum Beispiel bei der KATAPAK-M Packung der Fa. Sulzer AG, CH8404 Winterthur. Nachteilig ist hierbei, dass eine eigene Katalysatorentwicklung erforderlich ist, um aktive Katalysatormassen bereitzustellen, die auf Destillationspackungen aufgebracht werden können, dass die Haftfestigkeit der aktiven Katalysatormassen auf den Packungen häufig begrenzt ist und  
20 dass relativ begrenzte Mengen an aktiver Katalysatormasse aufgebracht werden können.

25

Vorteilhafter sind daher Kolonnen zur Reaktivdestillation, die Packungen in Verbindung mit teilchenförmigen Katalysatoren aufweisen. Hierzu ist es bekannt, die Katalysatorteilchen in Taschen aus Drahtgewebe einzubringen, die entweder direkt als  
Destillationseinbauten dienen, wie die Bauform KATAPAK-S der Fa. Sulzer AG, CH8404 Winterthur, oder die als ebene Taschen ausgebildet sind, die zwischen die einzelnen Schichten der Destillationspackungen eingelegt werden, wie die Bauform Multipak der Fa. Montz GmbH, D-40723 Hilden. Auch diese Bauformen sind jedoch hinsichtlich der Katalysatormenge, die untergebracht werden kann, begrenzt und darüber hinaus  
30 störungsanfällig im Betrieb, da vorgegebene Flüssigkeitsberieselungsdichten genau eingehalten werden müssen, was in der Praxis schwierig ist.

35

Von ähnlicher Bauform sind die sogenannten Bales der Fa. CDTech, Houston, USA; die Taschenstrukturen sind jedoch wesentlich gröber und daher sind die erreichbaren Trennleistungen niedriger. Sie sind beispielsweise in EP-A- 0 466 954 beschrieben.

Allen Bauformen mit in Taschen eingebrachten Katalysatorteilchen ist gemeinsam, dass das Einfüllen und Entfernen der Katalysatorteilchen umständlich und zeitaufwändig ist.

Demgegenüber sind Bauformen weniger aufwändig, bei denen der Katalysator auf  
5 Kolonnenböden aufgeschüttet wird und dort in der Flüssigkeit suspendiert ist oder in den Ablaufschächten der Kolonnenböden untergebracht ist. Diese Ausführungsformen eignen sich jedoch nur für sehr abriebfeste Katalysatoren, was in der Praxis selten zutrifft.

Aufgabe der Erfindung war es, den Einsatz herkömmlicher teilchenförmiger Katalysatoren  
10 in Reaktivdestillationskolonnen zu ermöglichen und dabei ein einfaches Einfüllen des frischen Katalysators sowie Austragen des verbrauchten Katalysators zu gewährleisten, die mechanische Beanspruchung des teilchenförmigen Katalysators durch Vermeidung von Sprudelschichten und durch ein zu großes Eigengewicht bei großen Schütthöhen zu verringern und darüber hinaus die Gas- und Flüssigkeitsströmung über den  
15 Kolonnenquerschnitt zu vergleichmäßigen.

Die Lösung geht aus von einer Kolonne zur Durchführung von Reaktivdestillationen in Gegenwart eines heterogenen teilchenförmigen Katalysators, mit einer Packung oder Füllkörpern, die im Kolonneninnenraum Zwischenräume ausbildet.

20

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Quotient aus dem hydraulischen Durchmesser für den Gasstrom durch die Packung oder die Füllkörper und dem äquivalenten Durchmesser der Katalysatorteilchen im Bereich von 2 bis 20, bevorzugt im Bereich von 5 bis 10 liegt, dergestalt, dass die Katalysatorteilchen lose unter Einwirkung  
25 der Schwerkraft in die Zwischenräume eingebracht, verteilt und ausgetragen werden.

Es wurde somit gefunden, dass es möglich ist, eine mit Packungen oder Füllkörpern bestückte Kolonne unmittelbar mit Katalysatorteilchen zu befüllen, ohne dass hierzu eine Ausbildung von zusätzlichen Aufnahmeräumen, beispielsweise von Taschen, erforderlich  
30 wäre.

Der hydraulische Durchmesser wird in bekannter Weise als das Verhältnis zwischen dem Vierfachen der durchströmten Fläche und dem Umfang derselben definiert. Die konkrete Berechnung desselben für eine Packung mit geradlinigen Knicken ist in der  
35 Figurenbeschreibung, in Verbindung mit Figur 2 erläutert.



Die Bestimmung des hydraulischen Durchmessers von Füllkörpern erfolgt über die Porosität der Schüttung  $\psi$ , d. h. Leervolumen der Schüttung/Gesamtvolumen und dem äquivalenten Durchmesser der Füllkörper,

$$d_{\text{hydraulisch}} = \frac{d_p \times \psi}{1 - \psi},$$

wobei  $d_{\text{hydraulisch}}$  = hydraulischer Durchmesser,  $d_p$  = Durchmesser der Füllkörper und  $\psi$  = Porosität. Der äquivalente Durchmesser der Füllkörper wird durch das Verhältnis zwischen dem sechsfachen Volumen und der Oberfläche des Füllkörpers definiert (vgl. VDI Wärmeatlas, 5. Auflage, 1988, Lk 1).

Der äquivalente Durchmesser von Teilchen, vorliegend Katalysatorteilchen wird durch das Verhältnis zwischen dem sechsfachen Volumen und der Oberfläche des Teilchens definiert (vgl. hierzu VDI Wärmeatlas, 5. Auflage, 1988, Lk 1).

Indem ein Quotient aus dem hydraulischen Durchmesser für den Gasstrom durch die Packung oder die Füllkörper und dem äquivalenten Durchmesser der Katalysatorteilchen im oben definierten Bereich eingehalten wird, wird erfindungsgemäß gewährleistet, dass die Katalysatorteilchen lose unter Einwirkung der Schwerkraft in die Zwischenräume der Packung oder der Füllkörper eingebracht, verteilt und ausgetragen werden.

Bezüglich der einsetzbaren Packungen oder Füllkörper gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen: es können die Kolonneneinbauten verwendet werden, die regelmäßig in der Destillationstechnik eingesetzt werden, um die Phasengrenzfläche zwischen den sich im Gegenstrom durch die Kolonne bewegenden Phasen, der gasförmigen und der flüssigen Phase, zu vergrößern. Dabei bilden die Packungen oder Füllkörper im Kolonneninnenraum Zwischenräume aus, die grundsätzlich untereinander verbunden sein müssen, um die für die destillative Trennwirkung erforderliche gegensinnige Durchströmung von gasförmiger und flüssiger Phase zu gewährleisten.

Die Erfinder haben somit erkannt, dass es prinzipiell möglich ist, in die untereinander verbundenen Zwischenräume, die die Packung oder die Füllkörper im Kolonneninnenraum ausbilden, Katalysatorteilchen lose unter Einwirkung der Schwerkraft in die Zwischenräume einzubringen, zu verteilen und die verbrauchten Katalysatorteilchen wieder auszutragen.

Dabei ist zu beachten, dass genügend freie Zwischenräume für den bei der Destillation entstehenden Gasstrom vorhanden sind, so dass es nicht zu einem Anstauen des im Gegenstrom zur Gasströmung fließenden Flüssigkeitsstromes kommt. Dies wird erfindungsgemäß dadurch gewährleistet, dass der Quotient aus dem hydraulischen Durchmesser für den Gasstrom durch die Packung oder durch die Füllkörper und den äquivalenten Durchmesser der Katalysatorteilchen sehr klein, das heißt mit Werten in den oben definierten Bereichen, gewählt wird.

Die Erfindung ist nicht eingeschränkt bezüglich der Form und Größe der einsetzbaren Katalysatorteilchen; zur Verbesserung der Raumzeitausbeute von heterogen katalysierten Reaktionen sind jedoch hohe spezifische Oberflächen und somit kleine Katalysatorteilchen bevorzugt. In Schüttungen von Katalysatorteilchen nimmt bekanntermaßen der Druckverlust bei zunehmend kleineren Katalysatorteilchen zu und begrenzt im Falle einer Reaktivdestillation die Flüssigkeits- und Dampfdurchsätze auf unwirtschaftlich kleine Werte. Wegen der allgemein stark ausgeprägten Bachbildung der Flüssigkeit in Katalysatorschüttungen lassen sich für große Kolonnendurchmesser, die bei Anlagen im Produktionsmaßstab benötigt werden, nur geringe destillative Trennleistungen erzielen. Diese Nachteile verhinderten bisher den an sich wünschenswerten Einsatz von Katalysatorschüttungen als Trenneinbauten in Reaktivdestillationen. Demgegenüber sind erfindungsgemäß gerade kleine Katalysatorteilchen, die auch bezüglich der katalytischen Wirksamkeit bevorzugt sind, besonders geeignet zum kombinierten Einsatz mit einer Packung oder mit Füllkörpern, da sie sich umso einfacher einbringen und, je kleiner ihre Abmessungen im Vergleich zu den Abmessungen der Zwischenräume der Packung oder der Füllkörper sind.

Die Katalysatorteilchen sind bevorzugt Vollkatalysatoren, es ist jedoch auch möglich, geträgerte Katalysatoren einzusetzen. Bezüglich der Formen der Katalysatorteilchen gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen, häufig werden Voll- oder Hohlzylinder, Kugeln, Sättel oder waben- bzw. sternförmige Stränge, eingesetzt. Geeignete Abmessungen der Katalysatorteilchen betragen beispielsweise für vollzylindrische Katalysatorteilchen etwa 1,5 x 4 bis etwa 4 x 8 mm.

Erfindungsgemäß sind die Zwischenräume, die die Packung oder die Füllkörper im Kolonneninnenraum ausbilden dergestalt, dass die Katalysatorteilchen lose unter Einwirkung der Schwerkraft in die Zwischenräume eingebracht, verteilt und ausgetragen werden.

Bevorzugt werden als Kolonneneinbauten strukturierte Packungen eingesetzt, das heißt in regelmäßiger Geometrie systematisch aufgebaute Packungen mit definierten Durchtrittsbereichen für die Gegenstromphasen. Packungen sind in der Regel aus im Wesentlichen parallel zueinander angeordneten Metallblechen, Streckmetall- oder Drahtgewebelagen aufgebaut. Packungen zeichnen sich gegenüber anderen Kolonneneinbauten durch höhere Belastbarkeit, eine bessere Trennwirkung und einen geringeren spezifischen Druckverlust aus. Packungen sind in der Regel aus im Wesentlichen parallel zueinander angeordneten geknickten Metallblechen, Streckmetall- oder Gewebelagen aufgebaut, mit zumeist geradlinigen Knicken, die das Packungsblech, die Streckmetall- oder Gewebelage in Knickflächen unterteilen, und wobei der Neigungswinkel der Knickfläche zur Vertikalen üblicherweise 30 bis 45° beträgt. Für die vorliegende Erfindung können Packungen mit einem Neigungswinkel der Knickfläche zur Vertikalen im Bereich von 10 bis 45°, bevorzugt von 30°, eingesetzt werden. Durch Anordnung von aufeinander folgenden Packungsblechen im gleichen Neigungswinkel zur Vertikalen, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen, entstehen die bekannten Kreuzkanalstrukturen, wie sie beispielsweise die Packungen der Typen Mellapak, CY oder BX der Fa. Sulzer AG, CH-8404 Winterthur oder die Typen A3, BSH, B1 oder M der Fa. Montz GmbH, D-40723 Hilden aufweisen.

Für die Anwendung in der Reaktivdestillation werden bevorzugt spezielle Ausführungsformen von strukturierten Packungen eingesetzt, die eine erhöhte Gasströmung zulassen.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Packungsbleche mit hoher spezifischer Oberfläche mit einem oder mehreren Packungsblechen mit niedriger spezifischer Oberfläche alternierend angeordnet werden. Dadurch werden Zwischenräume mit jeweils unterschiedlichem hydraulischen Durchmesser gebildet. Besonders bevorzugt werden die spezifischen Oberflächen der Packungsbleche dergestalt gewählt, dass zum einen Zwischenräume ausgebildet werden für die der Quotient aus dem hydraulischen Durchmesser und dem äquivalenten Durchmesser der Katalysatorteilchen  $< 1$  ist und zum anderen Zwischenräume für die der Quotient aus dem hydraulischen Durchmesser und dem äquivalenten Durchmesser der Katalysatorteilchen  $> 2$  ist, insbesondere im oben definierten Bereich zwischen 2 und 20, insbesondere zwischen 5 und 10, liegt. In die erstgenannten Zwischenräume, mit einem Verhältnis aus hydraulischem Durchmesser und äquivalentem Durchmesser der Katalysatorteilchen  $< 1$ , werden keine Katalysatorteilchen eingefüllt, dieselben werden erfindungsgemäß lediglich in die Zwischenräume eingefüllt, in denen der genannte

Quotient > als 2 ist. Durch diese besondere Ausführungsform wird eine erhöhte Gasströmung mit niedrigen Druckverlusten gewährleistet.

5 Bevorzugt wird das Ausgangsmaterial für erfindungsgemäße Packungen meist zusätzlich mit Öffnungen versehen, beispielsweise mit kreisförmigen Löchern mit etwa 4 bis 6 mm Durchmesser, um die Flutgrenze der Packung anzuheben und eine höhere Kolonnenbelastung zu ermöglichen. Unter Flutgrenze einer Packung wird das Gas- bzw. Flüssigkeitsvolumen pro Zeit und Querschnittsfläche verstanden, bei dem die Rieselflüssigkeit in und oberhalb der Packung bis zum vollständigen Überfluten aufgestaut  
10 bzw. vom Gasstrom mitgerissen wird. Eine Überschreitung dieser Belastung hat eine schnelle Abnahme der Trennwirkung und einen steilen Anstieg des Druckverlustes zur Folge.

15 Anstelle von Packungen können gleichermaßen Füllkörper eingesetzt werden, wobei es grundsätzlich keine Einschränkungen bezüglich der Form derselben gibt. So können beispielsweise alle Formen von in der Destillationstechnik bekannten Füllkörpern, wie Raschig-Ringe, Pal-Ringe oder Sättel eingesetzt werden.

20 Vorteilhaft sind Packungen oder Füllkörper, die horizontale Flächenanteile aufweisen. Die horizontalen Flächenanteile fangen einen Teil des Gewichts der Katalysatorteilchen auf und leiten ihn an die Kolonnenwand ab. Dadurch wird die mechanische Belastung des Katalysators reduziert.

25 Bevorzugt sind Packungen, die aus Packungsblechen zum vertikalen Einbau in die Kolonne gebildet sind, mit geradlinigen Knicken, die das Packungsblech in Knickflächen unterteilen, wobei der Neigungswinkel der Knickflächen zur Horizontalen im Bereich von 90 bis 45°, bevorzugt bei 60°, liegt.

30 Die spezifische Oberfläche von Packungen für die Destillation beträgt etwa 250 bis 750 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Für Kolonnen zur Durchführung von heterogen katalysierten Reaktivdestillationen werden Packungen mit niedrigeren spezifischen Oberflächen, im Bereich von etwa 50 bis 250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> bevorzugt eingesetzt.

35 Bei Destillationspackungen genügen Wandstärken der Metallbleche von typischerweise 0,07 bis 0,1 mm. Demgegenüber werden im Falle von heterogen katalysierten Reaktivdestillationen je nach Katalysatorgewicht und mechanischer Stabilität der

Katalysatorkörner Wandstärken der Metallbleche im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bevorzugt von 0,15 bis 0,3 mm verwendet.

5 Bevorzugt werden Packungen oder Füllkörper eingesetzt, die an ihrer Oberfläche einen verringerten Strömungswiderstand aufweisen, wobei dieser verringerte Strömungswiderstand insbesondere durch Perforationen und/oder Aufrauungen des Materials der Packung oder der Füllkörper oder durch Ausbildung der Packung als Streckmetall erreicht wird. Dabei sind die Perforationen bevorzugt hinsichtlich ihrer Anzahl und Abmessungen dergestalt bemessen, dass mindestens ein Anteil von 20 %, bevorzugt ein Anteil von 40 bis 10 80 % des flüssigen Reaktionsgemisches diese Perforationen passiert und auf die darunter liegenden Katalysatorteilchen fließt.

15 In einer bevorzugten Ausführungsvariante besteht das Packungsmaterial aus Streckmetall, wobei das Packungsmaterial so ausgebildet ist, dass die als Film am Packungsmaterial ablaufende Flüssigkeit möglichst vollständig durch das Packungsmaterial nach unten ablaufen kann, wobei das Abtropfen durch Ablaufkanten unterstützt wird.

20 Bevorzugt sind die Perforationen in der Nähe der unteren Knickkanten der vertikal in der Kolonne angeordneten Packungsbleche vorgesehen, wie in DE-A 100 31 119 beschrieben. Dadurch wird das Fluid bevorzugt auf die Oberseite der geneigten Knickflächen geleitet und die Flüssigkeitsbelastung auf der kritischen Unterseite verringert. Hierzu werden Packungen aus Packungsblechen zum vertikalen Einbau in die Kolonne eingesetzt, mit geradlinigen Knicken, die die Packungsbleche in Knickflächen unterteilen und die eine von Knickkante zu Knickkante zu messende Breite  $a$  sowie Perforationen aufweisen und wobei 25 ein Anteil  $X$  von mindestens 60 % der Perforationen einen Abstand  $b$  von höchstens  $0,4 a$  zur unteren Knickkante jeder Knickfläche aufweist. Bevorzugt beträgt der Anteil der von den Perforationen eingenommenen Fläche 5 bis 40 %, insbesondere 10 bis 20 % dieser Knickfläche.

30 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass die Packung aus gewellten oder geknickten Lagen ausgebildet ist, und dass zwischen zwei gewellten oder geknickten Lagen jeweils eine ebene Zwischenlage angeordnet ist, wobei sich die ebenen Zwischenlagen nicht bis an den Rand der Packung erstrecken oder in der Randzone der Packung eine erhöhte Gasdurchlässigkeit, insbesondere Löcher, aufweisen, 35 entsprechend der DE-A 196 01 558.

Es ist auch möglich, anstelle von ebenen Zwischenlagen weniger stark gewellte oder geknickte Lagen vorzusehen.

5 Als Randzone der Packung wird ein konzentrisches Volumenelement bezeichnet, das sich zwischen einer äußeren Zylinderfläche und einer inneren Zylinderfläche (die Packungen haben typischerweise zylindrische Form) erstreckt, wobei die äußere Zylinderfläche durch die äußeren Enden der gewellten oder geknickten Lagen definiert ist und wobei die innere Zylinderfläche durch die äußeren Enden der ebenen Lagen definiert ist. Dabei schneidet die parallel zu den Packungslagen orientierte und durch die Kolonnenachse verlaufende  
10 horizontale Verbindungslinie der inneren mit der äußeren Zylinderfläche einen bis zwanzig, vorzugsweise drei bis zehn durch jeweils nebeneinander angeordnete Lagen gebildete Kanäle. Bei nicht in die Randzone reichenden ebenen Lagen werden somit bis zu zwanzig Kanäle in der Randzone nebeneinander freigegeben. In die Randzone reichende  
15 zweite Lagen sind vorzugsweise auf 20 bis 90 %, besonders bevorzugt auf 40 bis 60 % ihrer Fläche, gasdurchlässig, also zum Beispiel mit Löchern versehen.

An den Stellen, an denen die durch die Bleche gebildeten Kanäle die Kolonnenwand berühren, kommt es zu Stauungen des aufsteigenden Gasstroms, weil die Kanäle von der Kolonnenwand abgeschlossen werden. Das führt zu einer deutlich schlechteren  
20 Trennleistung der Packung. Durch die Öffnung der Packungskanäle in der Wandzone kann diese Ursache einer verminderten Trennleistung auf einfache und wirksame Weise beseitigt werden. Das Gas kann in diesem Fall von den an der Kolonnenwand endenden Kanälen in andere Kanäle überwechseln, die es in entgegengesetzter Richtung weiterführen.

25 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Reaktivdestillation in einer Kolonne, die wie vorliegend beschrieben mit einer Packung oder Füllkörpern in Kombination mit einer Schüttung aus Katalysatorteilchen bestückt ist. Bevorzugt wird die Kolonne hinsichtlich ihrer Gas- und Flüssigkeitsbelastung dergestalt betrieben, dass maximal 50 bis  
30 95 %, bevorzugt 70 bis 80 % der Flutbelastung erreicht wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der vorstehend beschriebenen Kolonne und des Verfahrens zur Durchführung von heterogen katalysierten Reaktivdestillationen, insbesondere von sauer oder basisch katalysierten Gleichgewichtsreaktionen, besonders  
35 bevorzugt zur Herstellung von Pseudoionon durch Aldolisierung von Citral und Aceton an einem auf Aluminiumoxid geträgerten Praseodym-Katalysator.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung und eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Es zeigen im Einzelnen

5

Figur 1 eine schematische Darstellung einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Packung,

10

Figur 2 die schematische Darstellung eines Packungsbleches mit geradlinigen Knicken und

Figur 3 die schematische Darstellung eines Packungsbleches mit Perforationen und

15

Figur 4 die schematische Darstellung einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Kolonne.

20

Die schematische Darstellung in Fig. 1 zeigt eine Packung 1 mit Packungsblechen 2, die geradlinige Knicke 5 unter Ausbildung von Knickflächen 6 aufweisen, wobei zwischen zwei aufeinanderfolgenden Packungsblechen 2 jeweils ein Zwischenraum 3 ausgebildet wird. In denselben werden erfindungsgemäß Katalysatorteilchen 4 eingefüllt.

25

Fig. 2 zeigt schematisch ein Packungsblech 2 mit geradlinigen Knicken 5, und Knickflächen 6. a stellt die Breite einer Knickfläche 6, gemessen von Knickkante 5 zu Knickkante 5, dar, c den Abstand zwischen zwei benachbarten Knickkanten 5 und h die Höhe eines Knickers.

30

Fig. 3 zeigt schematisch eine besondere Ausführungsform eines Packungsbleches 2 mit Knickkanten 5, Knickflächen 6 und eine Breite a der Knickflächen 6 mit Perforationen, die einen Abstand b zur unteren Knickkante 5 jeder Knickfläche 6 aufweisen.

35

Die in der Fig. 4 schematisch dargestellte Reaktivdestillationskolonne 7 weist zwei reine Trennzonen 8, jeweils im oberen und unteren Bereich der Reaktivdestillationskolonne 7 auf, die mit strukturierten Gewebepackungen bestückt sind. Im mittleren Kolonnenbereich ist eine Reaktionszone 9 angeordnet, die einen unteren Bereich 9a mit einer Packung ohne eingebrachten Katalysatorteilchen und einen oberen Bereich 9b mit einer erfindungsgemäßen Packung, mit eingebrachten Katalysatorteilchen aufweist. Die Reaktivdestillationskolonne 7 ist mit einem Sumpfordampfer 10 und einem Konden-

sator 11 am Kolonnenkopf ausgestattet. Die Edukte werden als Ströme I bzw. II im oberen Bereich der Kolonne aufgegeben, das Reaktionsgemisch wird als Sumpfstrom III abgezogen und es wird ein Kopfstrom IV am Kolonnenkopf abgezogen. Am Kolonnenkopf ist ein Druckregler PC angeordnet.

5

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1 Schüttversuche

- 10 Ein Kolonnenschuss mit 0,3 m Durchmesser wurde mit zwei um 90° versetzt angeordneten Destillationspackungen des Typs B1 der Firma Montz bestückt, wobei die Höhe jeder Packung 23 cm betrug. In die Destillationspackungen wurden Katalysatorteilchen durch Schütten eingebracht. Dabei wurde das Füllvolumen und die Handhabbarkeit des Ein- und Ausbringens der Katalysatorteilchen bestimmt. Als Katalysatorteilchen wurden  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Vollzylinder eingesetzt. Die  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Vollzylinder mit einem Durchmesser von 1,5 mm und einer Höhe von 1 bis 4 mm haben einen äquivalenten Partikeldurchmesser von 2 mm. Die TiO<sub>2</sub>-Vollzylinder mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Höhe von 2 bis 10 mm haben einen äquivalenten Partikeldurchmesser von 5mm.
- 20 1A) Schüttversuche mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Vollzylindern, Durchmesser 1,5 mm. Es wurden Packungen des Typs B1 der Firma Montz mit jeweils unterschiedlichen spezifischen Oberflächen und unterschiedlichen Neigungswinkeln der Knickflächen zur Horizontalen eingesetzt.
- 25 1A<sub>1</sub>) Es wurde eine Blechpackung des Typs B1-125.80 mit einer spezifischen Oberfläche von 125 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> und einem Winkel von 80° gegen die Horizontale eingesetzt. Dabei konnte 90 % des Leerrohrvolumens mit den oben genannten Katalysatorteilchen gefüllt werden. Die Packung hatte einen hydraulischen Durchmesser von 19 mm. Der Katalysator ließ sich sehr gut einbringen und rieselte im trockenen Zustand auch vollständig wieder heraus. Das Verhältnis des äquivalenten Durchmessers der Katalysatorteilchen zum hydraulischen Durchmesser der Packung betrug 9.
- 30
- 35 1A<sub>2</sub>) Es wurde eine Packung des Typs B1-250.80 mit einer spezifischen Oberfläche von 250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> und einem Winkel von 80° gegen die Horizontale mit den oben genannten Katalysatorteilchen befüllt. Hierbei konnten 80 % des Leerrohrvolumens mit Katalysatorteilchen gefüllt werden. Die Packung hat einen hydraulischen



Durchmesser von 9,4 mm. Der Katalysator ließ sich sehr gut einbringen und rieselte im trockenen Zustand auch vollständig wieder heraus. Das Verhältnis des äquivalenten Durchmessers der Katalysatorteilchen zum hydraulischen Durchmesser der Packung betrug 4,7.

5

1A<sub>3</sub>) Eingesetzt wurde eine Packung des Typs B1-250.60, das heißt mit einer spezifischen Oberfläche von  $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$  und einem Winkel von  $60^\circ$  gegen die Horizontale. 80 % des Leerrohrvolumens derselben konnten mit den oben genannten Katalysatorteilchen gefüllt werden. Die Packung hat einen hydraulischen Durchmesser von 9,4 mm. Der Katalysator ließ sich sehr gut einbringen und rieselte im trockenen Zustand auch vollständig wieder heraus. Das Verhältnis des äquivalenten Durchmesser der Katalysatorteilchen zum hydraulischen Durchmesser der Packung betrug 4,7.

10

15 1B) TiO<sub>2</sub>-Vollzylinder, Durchmesser 4 mm  
Eingesetzt wurden die oben beschriebenen Blechpackungen des Typs B1-125.80 und B1-250.60.

20 1B<sub>1</sub>) Eine Blechpackung des Typs B1-125.80, das heißt mit einer spezifischen Oberfläche von  $125 \text{ m}^2/\text{m}^3$  und einem Winkel von  $80^\circ$  gegen die Horizontale wurde zu 80 % des Leerrohrvolumens mit den oben genannten Katalysatorteilchen gefüllt. Die Packung hat einen hydraulischen Durchmesser von 19 mm. Der Katalysator ließ sich sehr gut einbringen und rieselte im trockenen Zustand auch vollständig wieder heraus. Das Verhältnis des äquivalenten Teilchendurchmessers der Katalysatorteilchen zum hydraulischen Durchmesser der Packung betrug 4,5.

25

30 1B<sub>2</sub>) Eine Packung des Typs B1-250.60, das heißt mit einer spezifischen Oberfläche von  $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$  und einem Winkel gegen die Horizontale von  $60^\circ$  wurde zu 50 % ihres Leerrohrvolumens mit den oben genannten Katalysatorteilchen gefüllt. Die Packung hatte einen hydraulischen Durchmesser von 9,4 mm. Der Katalysator ließ sich sehr gut einbringen und rieselte im trockenen Zustand auch vollständig wieder heraus. Das Verhältnis des äquivalenten Durchmessers der Katalysatorteilchen zum hydraulischen Durchmesser der Packung betrug 2,4.

30

35 Demgegenüber können bei handelsüblichen Katalysatorpackungen, bei denen der Katalysator in Taschen eingebracht ist, beispielsweise vom Typ Katapack der Firma Sulzer

oder Multipack der Firma Montz nur 20 bis 30 % in Ausnahmefällen maximal 50 % des Leerrohrvolumens mit Katalysator gefüllt werden.

## Beispiel 2     Druckverlustmessungen

5

In einem Kolonnenschuss mit 0,1 m Durchmesser wurden Druckverlustmessungen mit dem Testgemisch Stickstoff/Isopropanol gemacht. Dazu wurde die Katalysatorschüttung in den Kolonnenschuss eingebracht und mit einer definierten Menge an Isopropanol beriesel (eine Tropfstelle). Im Gegenstrom hierzu wurde eine definierte Menge an Stickstoff von unten nach oben durch die Packung/Schüttung geleitet. Bei den Versuchen wurde der spezifische Druckverlust pro Packungs- bzw. Schüttungshöhe gemessen und der Flutpunkt bestimmt. Als Katalysatorteilchen wurden  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Vollzylinder eingesetzt. Die Vollzylinder ( d = 1,5 mm, h = 1 - 4 mm) hatten einen äquivalenten Partikeldurchmesser von 2 mm. Anschließend wurde der spezifische Druckverlust und der Flutpunkt von einer in eine strukturierte Packung eingebrachten Schüttung bestimmt.

10

15

## Beispiel 2,     Vergleich

20

Bei einer Schütthöhe von 45 cm wurde bei einem F-Faktor von 0,038 Pa<sup>0,5</sup> (entsprechend einem Gasstrom von 1000 l/h) und einer Berieselungsdichte von 0,178 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h (entsprechend einem Flüssigkeitsstrom von 1,4 l/h) ein spezifischer Druckverlust von 3,33 mbar/m gemessen. Die Packung begann bei konstanter Flüssigkeitsbelastung von 0,178 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h ab einem F-Faktor von 0,0575 Pa<sup>0,5</sup> (entsprechend einem Gasstrom von 1500 l/h) zu fluten.

25

## Beispiel 2,     erfindungsgemäß:

Schüttung eingebracht in zwei um 90° gedrehte Lagen einer strukturierten Packung des Typs BS-250.60 der Firma Montz.

30

Bei einer Schütthöhe von 46 cm wurde bei einem F-Faktor von 0,038 Pa<sup>0,5</sup> (entsprechend einem Gasstrom von 1000 l/h) und einer Berieselungsdichte von 0,178 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h (entsprechend einem Flüssigkeitsstrom von 1,4 l/h) ein spezifischer Druckverlust von 1,09 mbar/m gemessen. Die Packung begann bei konstanter Flüssigkeitsbelastung von 0,178 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h ab einem F-Faktor von 0,114 Pa<sup>0,5</sup> (entsprechend einem Gasstrom von 3000 l/h) zu fluten. Die maximale Gasbelastung konnte somit im Vergleich zur Schüttung, die nicht in eine Packung eingebracht war, um den Faktor 2 gesteigert werden.

35

Im Folgenden wird unter Bezugnahme auf Fig. 2 die Berechnung des hydraulischen Durchmessers für eine Packung mit geradlinigen Knicken verdeutlicht:

Das in Fig. 2 beispielhaft dargestellte Packungsblech 2 weist parallel zueinander angeordnete, geradlinige Knicke 5 auf, die das Packungsblech 2 in Knickflächen 6 unterteilen. Die Breite einer Knickfläche 6, von Knickkante 5 zu Knickkante 5 gemessen, wird mit  $a$  bezeichnet, der Abstand zwei aufeinanderfolgenden Knickkanten 5 mit  $c$  und die Höhe der Knicke mit  $h$ . Der hydraulische Durchmesser der Gasströmung für eine aus derartigen Packungsblechen aufgebaute Packung berechnet sich dann nach der Formel

$$d_{\text{hydraulisch, Gas}} = \frac{2 c \cdot h}{c + 2 a}$$

### Beispiel 3      Herstellung von Pseudoionon durch Aldolisierung von Citral und Aceton

Die Versuchsanordnung entsprach der schematischen Darstellung in Fig. 4. Die Reaktivdestillationskolonne 7 war in den Trennzonen 8 mit jeweils einem Segment einer strukturierten Gewebepackung vom Typ A3-500 der Firma Montz, mit einer Gesamthöhe von jeweils 23 cm, gefüllt. Die Reaktionszone 9 war im unteren Bereich derselben mit einer Lage Montz-Pak Typ B1-1000 in Spezialelementhöhe 30 mm bestückt. Diese Lage diente als Katalysatorsperre, damit die Katalysatorteilchen nicht in die untere Trennzone rieseln konnten. Auf diese Lage wurden drei Lagen Montz-Pak vom Typ B1-250.60 mit einer Elementhöhe von 212 mm eingebaut, in die der Katalysator durch Schütten eingebracht wurde. Dabei wurden 3121 g Katalysator mit einer Schüttdichte von  $700 \text{ kg/m}^3$  eingeschüttet. Als Katalysator wurden Vollzylinder aus 5 % Praseodym auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit einem Teilchendurchmesser von 1,5 mm und einer Höhe von 1 bis 4 mm verwendet, die durch Tränken von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit einer wässrigen Lösung von Praseodym - Nitrat und anschließender Kalzinierung hergestellt wurden. Die Kolonne war in regelmäßigen Abschnitten mit Thermoelementen sowie mit Probennahmestellen bestückt, so dass das Temperaturprofil und das Konzentrationsprofil in der Kolonne ermittelt werden konnten.

Die Reaktanden Citral und Aceton (Strom I bzw. II in Fig. 4) wurden aus auf Waagen stehenden Vorlagebehältern mit einer Pumpe massenstromgeregelt in die Reaktivdestillationskolonne dosiert.

Der Sumpfverdampfer 10, der mit Hilfe eines Thermostaten auf 124°C beheizt wurde, hatte während des Betriebs je nach Verweilzeit ein Hold-up zwischen 50 und 150 ml. Der Sumpfstrom III wurde aus dem Sumpfverdampfer 10 mit einer Pumpe standgeregelt in einen auf einer Waage stehenden Behälter gefördert.

5

Der Kopfstrom der Reaktivdestillationskolonne wurde in einem Kondensator 11, der mit einem Kryostaten betrieben wurde, auskondensiert. Ein Teil des Kondensats lief über einen Rücklaufteiler als Strom IV in einen auf einer Waage stehenden Vorlagebehälter, während der andere Teil als Rücklauf auf die Kolonne gegeben wurde. Die Apparatur war mit einer Druckregelung PC ausgestattet und auf einen Systemdruck von 20 bar ausgelegt. Alle ein- und austretenden Stoffströme wurden während des gesamten Versuchs mit einem Prozessleitsystem PLS kontinuierlich erfasst und registriert. Die Apparatur wurde kontinuierlich, im 24 Stunden-Betrieb, gefahren.

10

In die oben beschriebenen Reaktivdestillationskolonne 7 wurde kontinuierlich ein Strom I von 220,0 g/h, entsprechend 1,4 mol/h Citral mit einer Reinheit von 97 % sowie ein Strom II von 840,0 g/h entsprechend 14,32 mol/h auf 80°C vorgewärmtes Aceton mit einer Reinheit von 99 % aufgegeben.

15

## 20    **Versuchsdurchführung**

Als Katalysator in der Reaktionszone 9 wurden Vollzylinder ( $d = 1,5 \text{ mm}$ ,  $h = 1 - 4 \text{ mm}$ ) aus 5 % Pr auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  verwendet. Es wurde ein Systemdruck von 3 bar und ein Rücklaufverhältnis von 3 kg/kg eingestellt. Die Sumpftemperatur betrug 92,5°. Als Sumpfstrom III der Kolonne wurden 735,6 g/h Rohprodukt mit 62,14 Gew.-% Aceton, 0,71 Gew.-% Wasser, 0,45 Gew.-% Mesityloxid, 0,95 Gew.-% Diacetonalkohol, 9,14 Gew.-% Citral, 24,43 Gew.-% Pseudoionon und 2,18 Gew.-% Hochsiedern gewonnen. Am Kopf der Kolonne wurden 323,2 g/h Destillat (Strom IV) bestehend aus 95,8 Gew.-% Aceton und 4,2 Gew.-% Wasser abgezogen.

25

30

Es wurde Pseudoionon mit einer Selektivität von 97,3 % bezogen auf Citral und 84,4 % bezogen auf Aceton erhalten. Die Ausbeute betrug 66,7 % bezogen auf Citral.

Bei F-Faktoren von  $0,12 \text{ Pa}^{0,5}$  und Berieselungsdichten von  $0,3 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$  wurde ein

35

Differenzdruck über die Kolonne von ca. 1 mbar gemessen.

Bei Verwendung einer regelosen Katalysatorschüttung ohne Packung wurde demgegenüber der doppelte Druckverlust gemessen.

- 5 Der Differenzdruck ist ein Maß für die Belastung (Gas und Flüssigkeit) der Kolonne. je nach Stoffeigenschaften und der Art der verwendeten Einbauten steigt der Differenzdruck mit zunehmender Belastung an, bis es zum Fluten kommt. Im Zustand des Flutens wird der Katalysator aufgewirbelt und es kann zu einem starken Katalysatorabrieb kommen. Dieser Zustand ist daher zu vermeiden.
- 10 Bei Verwendung einer erfindungsgemäßen Packung kann daher ein höherer Durchsatz bei gleichem Kolonnendurchmesser erreicht werden.

### Patentansprüche

1. Kolonne zur Durchführung von Reaktivdestillationen in Gegenwart eines  
5 heterogenen teilchenförmigen Katalysators, mit einer Packung oder Füllkörpern,  
die im Kolonneninnenraum Zwischenräume ausbilden, dadurch gekennzeichnet,  
dass der Quotient aus dem hydraulischen Durchmesser für den Gasstrom durch die  
Packung oder die Füllkörper und dem äquivalenten Durchmesser der  
10 Katalysatorteilchen im Bereich von 2 bis 20, bevorzugt im Bereich von 5 bis 10,  
liegt, dergestalt, dass die Katalysatorteilchen lose unter Einwirkung der  
Schwerkraft in die Zwischenräume eingebracht, verteilt und ausgetragen werden.
2. Kolonne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Packung eine  
15 strukturierte Packung ist.
3. Kolonne nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturierte Packung  
eine Kreuzkanalpackung ist.
4. Kolonne nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die  
20 Packung oder die Füllkörper horizontale Flächenanteile aufweisen.
5. Kolonne nach Anspruch 4, wobei die Packung aus Packungsblechen zum vertikalen  
Einbau in die Kolonne gebildet ist, mit geradlinigen Knicken, die das  
Packungsblech in Knickflächen unterteilen, dadurch gekennzeichnet, dass der  
25 Neigungswinkel der Knickflächen zur Horizontalen im Bereich von 90 bis 45°,  
bevorzugt bei 60°, liegt.
6. Kolonne nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die  
30 Packung oder die Füllkörper an ihrer Oberfläche einen verringerten Strömungs-  
widerstand aufweisen, bevorzugt durch Perforationen und/oder Aufrauungen des  
Materials der Packung oder der Füllkörper oder durch Ausbildung der Packung als  
Streckmetall.
7. Kolonne nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die  
35 Packung aus gewellten oder geknickten Lagen ausgebildet ist, und dass zwischen  
zwei gewellten oder geknickten Lagen jeweils eine ebene Zwischenlage angeordnet  
ist, wobei sich die ebenen Zwischenlagen nicht bis an den Rand der Packung

erstrecken oder in der Randzone der Packung eine erhöhte Gasdurchlässigkeit, insbesondere Löcher, aufweisen.

- 5 8. Kolonne nach einem der Ansprüche 2 bis 7, wobei die Packung aus Packungsblechen zum vertikalen Einbau in die Kolonne gebildet ist, mit geradlinigen Knicken, die die Packungsbleche in Knickflächen unterteilen und die eine von Knickkante zu Knickkante zu messende Breite  $a$  sowie Perforationen aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Anteil  $X$  von mindestens 60 % der Perforationen einen Abstand  $b$  von höchstens  $0,4 a$  zur unteren Knickkante jeder Knickfläche aufweist.
- 10 9. Kolonne zur Durchführung von Reaktivdestillationen in Gegenwart eines heterogenen teilchenförmigen Katalysators, mit einer Packung oder Füllkörpern, die im Kolonneninnenraum Zwischenräume ausbilden, dadurch gekennzeichnet, dass die Kolonne erste und zweite Teilbereiche aufweist, die alternierend angeordnet sind und sich durch die spezifische Oberfläche der Packung oder Füllkörper unterscheiden, dergestalt, dass in den ersten Teilbereichen der Quotient aus dem hydraulischen Durchmesser für den Gasstrom durch die Packung oder Füllkörper und dem äquivalenten Durchmesser der Katalysatorteilchen im Bereich von 2 bis 20, bevorzugt im Bereich von 5 bis 10 liegt, wobei die Katalysatorteilchen lose unter Einwirkung der Schwerkraft in die Zwischenräume eingebracht, verteilt und ausgetragen werden und dass in den zweiten Teilbereichen der Quotient aus dem hydraulischen Durchmesser für den Gasstrom durch die Packung oder die Füllkörper und dem äquivalenten Durchmesser der Katalysatorteilchen kleiner als 1 ist und dass in die zweiten Teilbereiche keine Katalysatorteilchen eingebracht werden.
- 20 10. Verfahren zur Reaktivdestillation in einer Kolonne nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kolonne hinsichtlich ihrer Gas- und Flüssigkeitsbelastung so betrieben wird, dass maximal 50 bis 95 %, bevorzugt 70 bis 80 % der Flutbelastung erreicht wird.
- 25 11. Verwendung einer Kolonne nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder eines Verfahrens nach Anspruch 10 zur Durchführung von heterogen katalysierten Reaktivdestillationen, insbesondere von sauer oder basisch katalysierten Gleichgewichtsreaktionen, besonders bevorzugt zur Herstellung von Pseudoionon
- 30 35

durch Aldolisierung von Citral und Aceton an einem auf Aluminiumoxid geträgerten Praseodym-Katalysator.



FIG.1

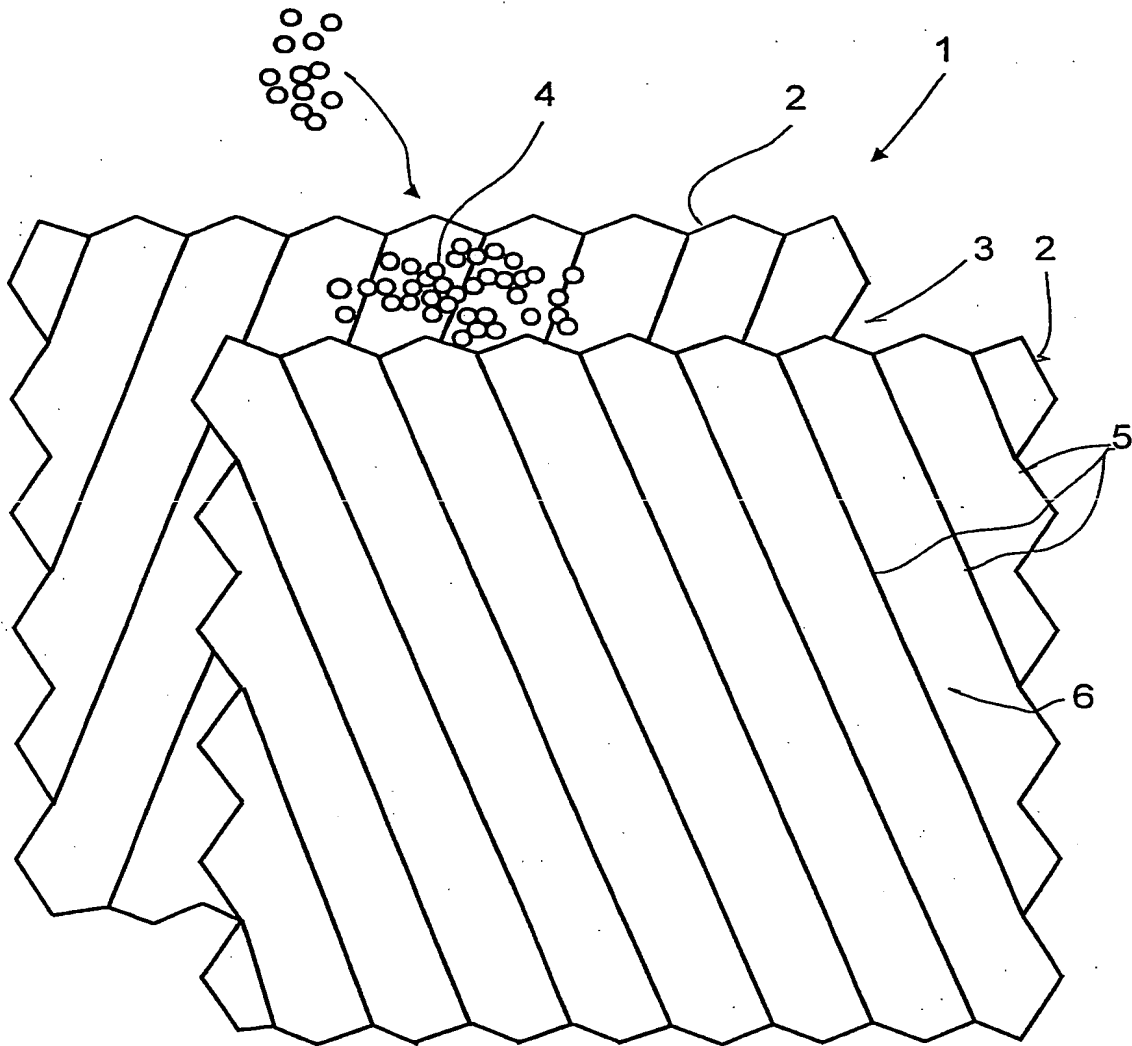


FIG.2

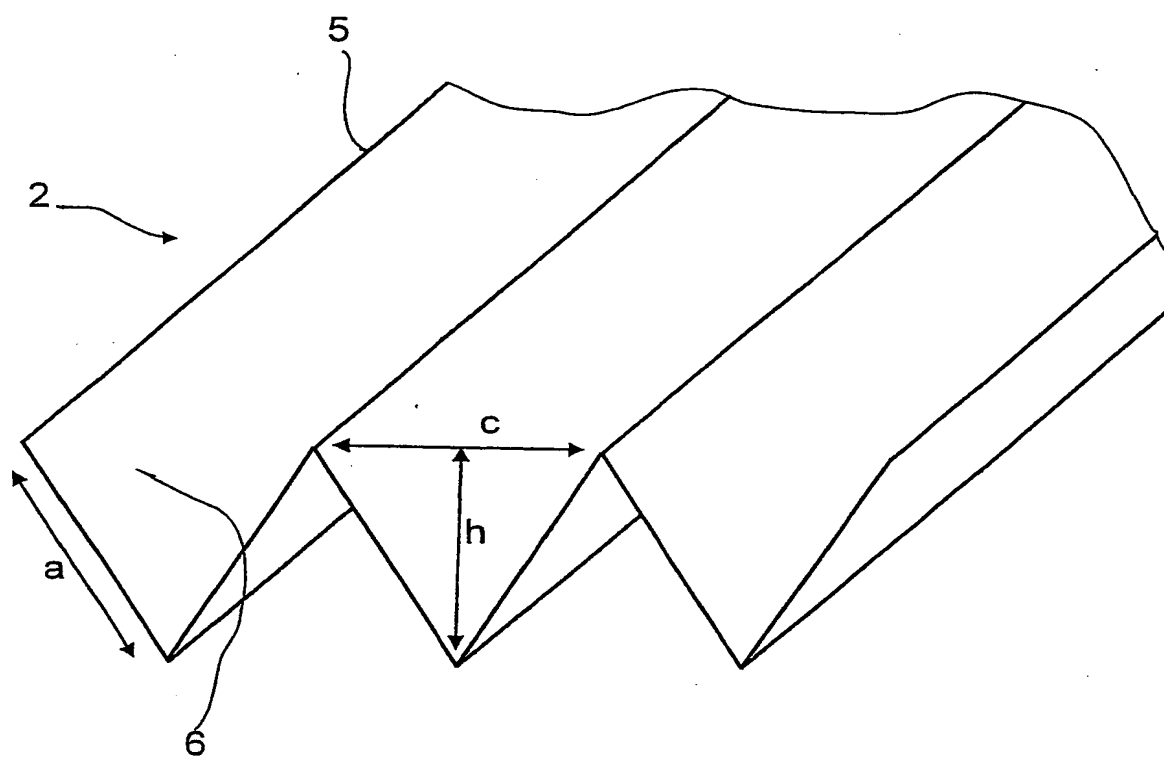


FIG.3

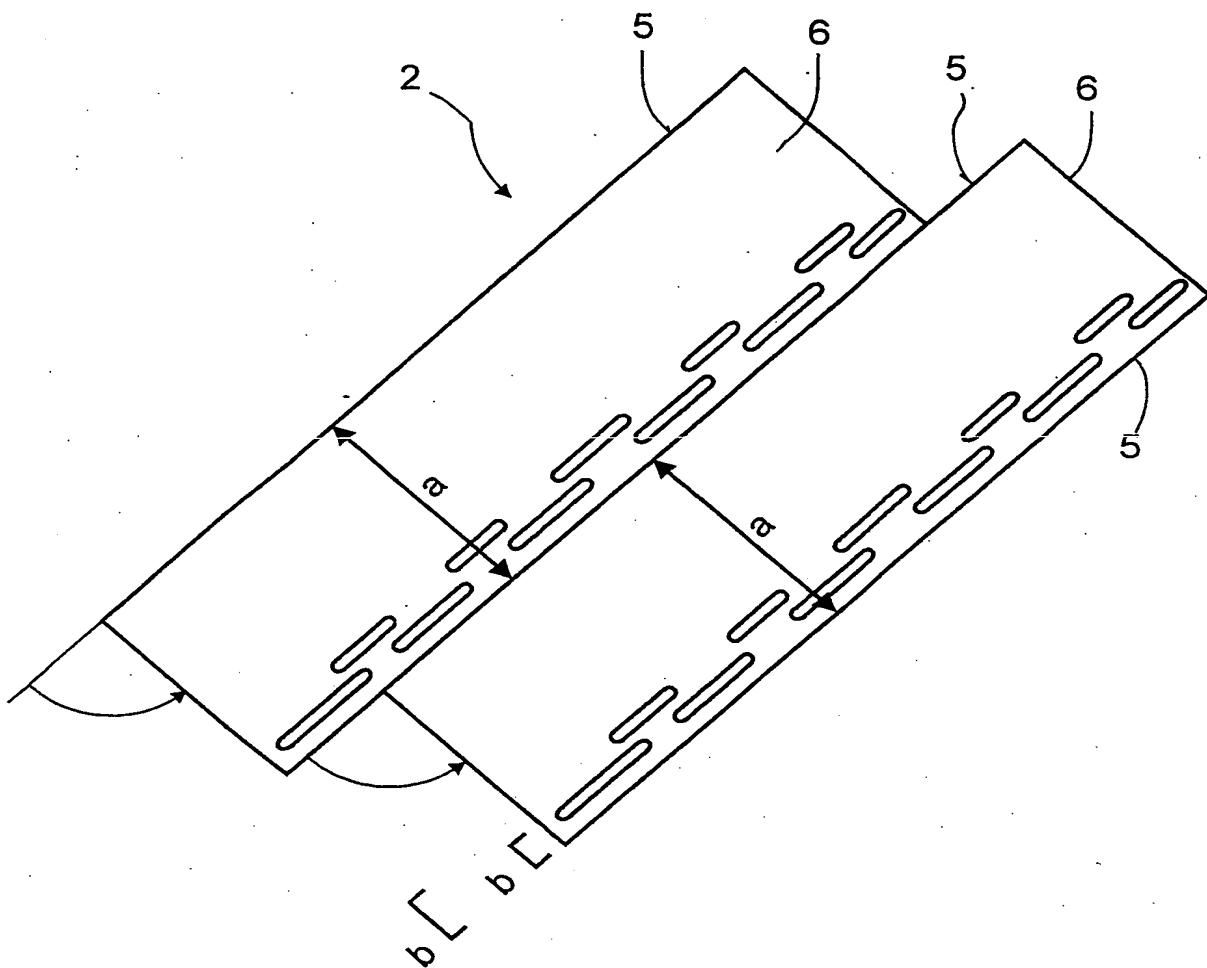
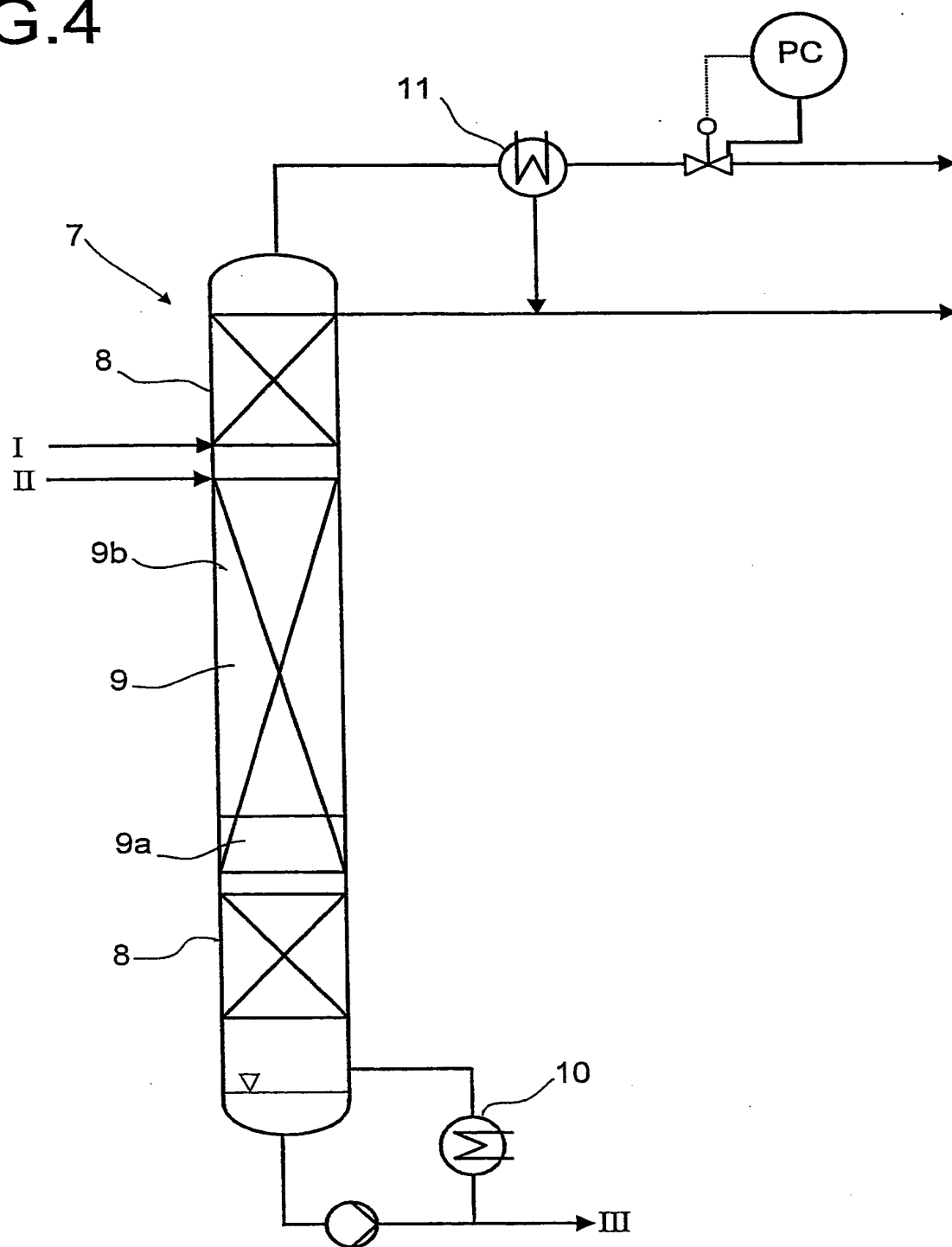


FIG.4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/13796

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J19/32 B01J8/00 B01J23/10 B01J8/02 C07C45/28  
B01D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 48604 A (ABB LUMMUS GLOBAL INC) 30 September 1999 (1999-09-30) the whole document	1,2,6,11
X	US 6 299 845 B1 (ROMATIER JACQUES J L, PUJADO PETER R ) 9 October 2001 (2001-10-09) column 4, line 51 -column 7, line 19	1-6,9,11
X	DE 42 01 456 A (HENKEL KGAA) 22 July 1993 (1993-07-22) column 2, line 8 - line 24 claims 1-4	1-3

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 March 2003

Date of mailing of the international search report

20/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassis, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/13796

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 01834 A (PACKINOX SA ;UOP INC (US)) 19 January 1995 (1995-01-19) page 9, line 12 -page 11, line 9 page 19, line 23 - line 32 page 21, line 28 -page 22, line 4 page 24, line 1 - line 8 figures 1-4	1-5,9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/13796

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9948604	A	30-09-1999	CA 2325435 A1	30-09-1999
			CN 1296426 T	23-05-2001
			EP 1068007 A1	17-01-2001
			JP 2002507481 T	12-03-2002
			WO 9948604 A1	30-09-1999
			US 2002038066 A1	28-03-2002
US 6299845	B1	09-10-2001	NONE	
DE 4201456	A	22-07-1993	DE 4201456 A1	22-07-1993
WO 9501834	A	19-01-1995	FR 2707186 A1	13-01-1995
			FR 2708871 A1	17-02-1995
			FR 2708872 A1	17-02-1995
			AT 171649 T	15-10-1998
			AT 206069 T	15-10-2001
			AT 206635 T	15-10-2001
			CA 2166564 A1	19-01-1995
			CN 1128506 A , B	07-08-1996
			CN 1275432 A	06-12-2000
			DE 69413691 D1	05-11-1998
			DE 69413691 T2	08-04-1999
			DE 69428459 D1	31-10-2001
			DE 69428608 D1	15-11-2001
			WO 9501834 A1	19-01-1995
			EP 0707517 A1	24-04-1996
			EP 0766999 A1	09-04-1997
			EP 0767000 A1	09-04-1997
			ES 2123150 T3	01-01-1999
			JP 9508565 T	02-09-1997
			RU 2136358 C1	10-09-1999
			US 5600053 A	04-02-1997

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/13796

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J19/32 B01J8/00 B01J23/10 B01J8/02 C07C45/28  
B01D3/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 48604 A (ABB LUMMUS GLOBAL INC) 30. September 1999 (1999-09-30) das ganze Dokument	1,2,6,11
X	US 6 299 845 B1 (ROMATIER JACQUES J L, PUJADO PETER R ) 9. Oktober 2001 (2001-10-09) Spalte 4, Zeile 51 - Spalte 7, Zeile 19	1-6,9,11
X	DE 42 01 456 A (HENKEL KGAA) 22. Juli 1993 (1993-07-22) Spalte 2, Zeile 8 - Zeile 24 Ansprüche 1-4	1-3
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. März 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/03/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vlassis, M



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/13796

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 01834 A (PACKINOX SA ;UOP INC (US)) 19. Januar 1995 (1995-01-19) Seite 9, Zeile 12 -Seite 11, Zeile 9 Seite 19, Zeile 23 - Zeile 32 Seite 21, Zeile 28 -Seite 22, Zeile 4 Seite 24, Zeile 1 - Zeile 8 Abbildungen 1-4 -----	1-5,9

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/13796

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9948604	A	30-09-1999	CA	2325435 A1	30-09-1999
			CN	1296426 T	23-05-2001
			EP	1068007 A1	17-01-2001
			JP	2002507481 T	12-03-2002
			WO	9948604 A1	30-09-1999
			US	2002038066 A1	28-03-2002
US 6299845	B1	09-10-2001	KEINE		
DE 4201456	A	22-07-1993	DE	4201456 A1	22-07-1993
WO 9501834	A	19-01-1995	FR	2707186 A1	13-01-1995
			FR	2708871 A1	17-02-1995
			FR	2708872 A1	17-02-1995
			AT	171649 T	15-10-1998
			AT	206069 T	15-10-2001
			AT	206635 T	15-10-2001
			CA	2166564 A1	19-01-1995
			CN	1128506 A , B	07-08-1996
			CN	1275432 A	06-12-2000
			DE	69413691 D1	05-11-1998
			DE	69413691 T2	08-04-1999
			DE	69428459 D1	31-10-2001
			DE	69428608 D1	15-11-2001
			WO	9501834 A1	19-01-1995
			EP	0707517 A1	24-04-1996
			EP	0766999 A1	09-04-1997
			EP	0767000 A1	09-04-1997
			ES	2123150 T3	01-01-1999
			JP	9508565 T	02-09-1997
			RU	2136358 C1	10-09-1999
			US	5600053 A	04-02-1997